

2/7/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011005928

WPI Acc No: 96-502878/199650

Silicone rubber compsn. for high voltage electric insulator - contg.
mixt. of organo-polysiloxane(s), silica fine powder, surface treated
aluminium hydroxide and platinum catalyst

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE); SHINETSU CHEM CO LTD
(SHIE)

Inventor: AZECHI S; YOSHIDA T

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 8259820	A	19961008	JP 9591866	A	19950324	C08L-083/07	199650 B
US 5691407	A	19971125	US 96615089	A	19960314	C08K-003/10	199802

Priority Applications (No Type Date): JP 9591866 A 19950324

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
JP 8259820	A		8				
US 5691407	A		7				

Abstract (Basic): JP 8259820 A

The silicone rubber compsn. contains 100 pts. wt. (A) organopolysiloxane of formula $R_1aR_2bSiO(4-a-b)/2$ (1) and having two or more Si-linked aliphatic unsatd. hydrocarbon gps. in one molecule; 1-100 pts. wt. (B) silica in fine powder, 50 to 300 pts. wt. of (C) surface-treated aluminium hydroxide and (D) organohydrogenpolysiloxane of formula $R_3cHdSiO(4-c-d)/2$ (2) and having two or more Si-linked hydrogen atoms in one molecule which is used in an amount to supply 0.5 to 20 mol of Si-linked hydrogen atoms to 1 mol. of aliphatic unsatd. hydrocarbon gp. of (A) and (E) platinum catalyst. (C) is surface treated with siloxane. R_1 = (substd.) aliphatic monovalent hydrocarbon gp.; R_2 = (substd.) monovalent hydrocarbon gp. having no aliphatic unsatd. bond; R_3 = (substd.) monovalent hydrocarbon gp. excluding aliphatic unsatd. gp.; $0 < a$ at most 1; $1 < b < 3$; $1 < a+b$ at most 3; $1 < c < 3$; $0 < d < 1$ at most 1; and $1 < c+d$ at most 3.

ADVANTAGE - The silicone rubber compsn. has high voltage electric insulating property even under severe conditions and maintains strong adhesion to core material over long period.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5691407 A

The silicone rubber compsn. contains 100 pts. wt. (A) organopolysiloxane of formula $R_1aR_2bSiO(4-a-b)/2$ (1) and having two or more Si-linked aliphatic unsatd. hydrocarbon gps. in one molecule; 1-100 pts. wt. (B) silica in fine powder, 50 to 300 pts. wt. of (C) surface-treated aluminium hydroxide and (D) organohydrogenpolysiloxane of formula $R_3cHdSiO(4-c-d)/2$ (2) and having two or more Si-linked hydrogen atoms in one molecule which is used in an amount to supply 0.5 to 20 mol of Si-linked hydrogen atoms to 1 mol. of aliphatic unsatd. hydrocarbon gp. of (A) and (E) platinum catalyst. (C) is surface treated with siloxane. R_1 = (substd.) aliphatic monovalent hydrocarbon gp.; R_2 = (substd.) monovalent hydrocarbon gp. having no aliphatic unsatd. bond; R_3 = (substd.) monovalent hydrocarbon gp. excluding aliphatic unsatd. gp.; $0 < a$ at most 1; $1 < b < 3$; $1 < a+b$ at most 3; $1 < c < 3$; $0 < d < 1$ at most 1; and $1 < c+d$ at most 3.

ADVANTAGE - The silicone rubber compsn. has high voltage electric insulating property even under severe conditions and maintains strong adhesion to core material over long period.

Dwg.0/0

Derwent Class: A26; A85; X12

International Patent Class (Main): C08K-003/10; C08L-083/07

Document Available Copy

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259820

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

(51)Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/07	LRN		C 08 L 83/07	LRN
C 08 K 3/22			C 08 K 3/22	
3/36			3/36	
9/08			9/08	
C 08 L 83/06	LRP		C 08 L 83/06	LRP
		審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁) 最終頁に統く		

(21)出願番号 特開平7-91866

(22)出願日 平成7年(1995)3月24日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 岸地 秀一

群馬県高崎市松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

(73)発明者 吉田 武男

群馬県高崎市松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

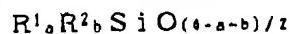
(74)代理人 弁理士 小島 隆司

(54)【発明の名称】 高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 加熱硬化後に過酷な大気汚染あるいは気候に晒される条件下でも高電圧電気絶縁特性に優れ、かつ長期間芯材との優れた接着性を有する高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物。

【構成】 (1)平均組成式



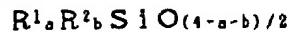
(但し、式中R¹は脂肪族不飽和1価炭化水素基、R²は脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基)で示される脂肪族不飽和炭化水素基を2個以上有するオルガノポリシロキサン100重量部、(2)平均組成式



(但し、式中R³は脂肪族不飽和基を除く一価炭化水素基)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを(1)式のオルガノポリシロキサンの脂肪族不飽和炭化水素基1モルに対してケイ素原子と結合する水素原子を0.5~2.0モル供給する量、(3)シリカ微粉末1~100重量部、表面処理されたアルミニウム水酸化物50~300重量部、白金系触媒を触媒量配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 下記平均組成式(1)



…(1)

(但し、式中 R^1 は置換又は非置換の脂肪族不飽和1価炭化水素基、 R^2 は脂肪族不飽和結合を有さない置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 a は $0 < a \leq 1$ 、 b は $1 \leq b < 3$ 、かつ $1 < a + b \leq 3$ を満足する正数である。)

で示される1分子中にケイ素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を2個以上有するオルガノポリシロキサン 100重量部

(2) シリカ微粉末 1~100重量部

(3) 表面処理されたアルミニウム水酸化物 50~300重量部

(4) 下記平均組成式(2)



…(2)

(但し、式中 R^3 は脂肪族不飽和基を除く置換又は非置換の一価炭化水素基であり、 c は $1 \leq c < 3$ 、 d は $0 < d \leq 1$ 、 $c+d$ は $1 < c+d \leq 3$ を満足する正数である。)

で示される1分子中にケイ素原子と結合する水素原子を2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを前記式(1)のオルガノポリシロキサンの脂肪族不飽和炭化水素基1モルに対してケイ素原子と結合する水素原子を0.5~2

0モル供給する量

(5) 白金系触媒

触媒量

を含有してなることを特徴とする高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 シラザン類で表面処理されたアルミニウム水酸化物を使用する請求項1記載の高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、加熱硬化により優れた高電圧電気絶縁体となるシリコーンゴムを与える高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 送電線等に用いる硝子に使用される高電圧電気絶縁体は、一般に磁器製又はガラス製である。しかし、海岸沿いの地域や工業地帯のように汚染を受けやすい環境下では、高電圧電気絶縁体の表面を微粒子や塩類、霧等が通ることにより、漏れ電流が発生したり、フラッシュオーバーにならざるドライバンド放電等が起こるという問題があった。

【0003】 そこで、これらの磁器製又はガラス製の絶縁体の欠点を改良するために種々の解決法が提案されている。例えば、米国特許第3511698号公報には、硬化性樹脂からなる部材と白金触媒含有オルガノポリシロキサンエラストマーとからなる耐候性の高電圧電気絶縁体が提案されている。また、特開昭59-198604号公報には、一液性の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物をガラス製品又は磁器製の電気絶縁体の外側表面に塗布することにより、湿気、大気汚染、紫外線等の野外におけるストレスの存在下においても前記電気絶縁体の有する高性能の電気性能を維持させる技術が提案*

*されている。

【0004】 更に、特開昭53-35982号公報、米国特許第3965065号公報及び特開平4-209655号公報には、加熱硬化によりシリコーンゴムとなるオルガノポリシロキサンとアルミニウム水和物との混合物を100°Cよりも高い温度で30分以上加熱することによって、電気絶縁性が改良されたシリコーンゴム組成物が得られることが提案されている。

【0005】 しかしながら、前記の従来技術では、いずれも使用されているシリコーンゴム材料の高電圧電気絶縁性能が未だ十分満足できるものでなかったり、シリコーンゴム材料の硬化に長時間を要するという不満があった。また、従来の技術では、シリコーンゴム材料を硬化させるにあたり、白金触媒を使用するとシリコーンゴムの電気絶縁性が劣化するとされ、この劣化を防止するために白金触媒を用いる付加硬化方式に代えて有機過酸化物を使用することが多く行われているが、有機過酸化物架橋は、反応温度が高く、付加硬化方式に比べて硬化温度を制御することが難しく、また、反応後硬化物中に分解残渣が残り、硬化物の特性に悪影響を及ぼすという不利があった。

【0006】 また、硝子用の芯材で多様されているFRP(ガラスエポキシ)とシリコーンゴムとの接着においては、各種のプライマーが用いられる。しかし、電気絶縁性能を向上させるためには多量のアルミニウム水酸化物を使用しなければならず、この場合、過酷な自然条件下に長時間曝されると水分が浸透し、接着性が不十分になるという欠点が生じる。

【0007】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、加熱硬化後に過酷な大気汚染あるいは気候に晒される条

件下でも耐候性、耐トラッキング性、耐アーク性及び耐エロージェン性等の高電圧電気絶縁特性に優れ、かつ長期間芯材との優れた接着性を有するシリコーンゴムを与える高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記平均組成式(1)で示される1分子中にケイ素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を2個以上有するオルガノポリシロキサンを主成分とすると共に、シリカ微粉末を含有し、下記平均組成式(2)で示される1分子中にケイ素*

(1) 下記平均組成式(1)



(但し、式中 R^1 は置換又は非置換の脂肪族不飽和1価炭化水素基、 R^2 は脂肪族不飽和結合を有さない置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 a は $0 < a \leq 1$ 、 b は $1 \leq b < 3$ 、かつ $1 < a+b \leq 3$ を満足する正数である。) で示される1分子中にケイ素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を2個以上有するオルガノポリシロキサン

…(1)

(2) シリカ微粉末

100重量部

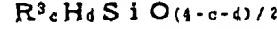
(3) 表面処理されたアルミニウム水酸化物

1~100重量部

50~300重量部

(4) 下記平均組成式(2)

…(2)



(但し、式中 R^3 は脂肪族不飽和基を除く置換又は非置換の一価炭化水素基であり、 c は $1 \leq c < 3$ 、 d は $0 < d \leq 1$ 、 $c+d$ は $1 < c+d \leq 3$ を満足する正数である。)

で示される1分子中にケイ素原子と結合する水素原子を2個以上有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンを前記式(1)のオルガノポリシロキサンの脂肪族不飽和炭化水素基1モルに対してケイ素原子と結合する水素原子を0.5~2.0モル供給する量

(5) 白金系触媒

触媒量

を含有してなることを特徴とする高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物を提供する。

【0010】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物※



(但し、式中 R^1 は置換又は非置換の脂肪族不飽和1価炭化水素基、 R^2 は脂肪族不飽和結合を有さない置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 a は $0 < a \leq 1$ 、 b は $1 \leq b < 3$ 、かつ $1 < a+b \leq 3$ を満足する正数である。) で示されるものである。

【0011】ここで、上記式(1)中の R^1 は、好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~4の置換又は非置換の脂肪族不飽和炭化水素基であり、具体的にはビニル基、アリル基、プロペニル基、ブチニル基等のアルケニル基が挙げられる。 R^2 は脂肪族不飽和結合を有さない好ましくは1~12、より好ましくは炭素数1~10の置換又は非置換の1価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基

*原子と結合する水素原子を3個以上有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンと白金系触媒により硬化させる付加硬化型のシリコーンゴム組成物に対し、表面処理されたアルミニウム水酸化物、特にシラザン類で表面処理されたものを所定量配合することにより、耐候性、耐トラッキング性、耐アーク性及び耐エロージェン性等の高電圧電気絶縁特性に優れ、かつ長期間芯材との接着性に優れたシリコーンゴムを与える高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】従って、本発明は、

※の第一成分のオルガノポリシロキサンは、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子と結合する脂肪族不飽和炭化水素基を有するもので、下記平均組成式(1)

…(1)

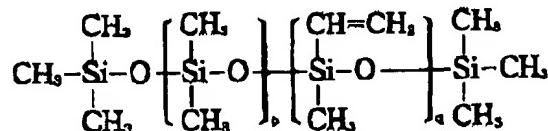
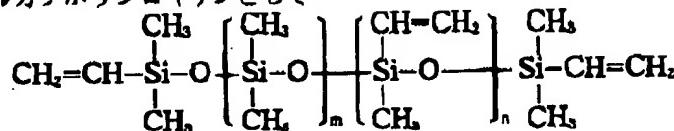
★ニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン原子などで置換された置換アルキル基等が挙げられる。

【0012】また、 a は $0 < a \leq 1$ 、好ましくは0.01~0.5、 b は $1 \leq b < 3$ 、好ましくは1~b<2.5、かつ $1 < a+b \leq 3$ 、好ましくは1.5~a+b≤2.5を満足する正数である。

【0013】上記式(1)のオルガノポリシロキサンは、その分子構造が直鎖状、分岐鎖状、環状、網目状のいずれであっても良く、また分子量にも特に限定はない、粘度の低い液状のものから粘度の高い生ゴム状のものまで使用することができるが、硬化してゴム状弾性体となるためには25°Cでの粘度が100cps(センチメートル秒)以上である。

ポイス)以上、特に100~1000000cps、とりわけ1000~100000cpsであることが望ましい。

【0014】このようなオルガノポリシロキサンとして*

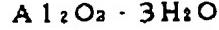


(但し、上記式中m、pは正の整数、nは0以上、qは2以上の整数であり、m+n、p+qはそれそれぞれこれらのビニル基含有オルガノポリシロキサンを上記粘度範囲とする数である。)

【0016】なお、上記オルガノポリシロキサンは、単独で用いても2種以上の混合物であってもよい。

【0017】次に、第二成分のシリカ微粉末としては、その種類に特に限定ではなく、従来のシリコーンゴム組成物に使用されているものを使用することができる。このようなシリカ微粉末としては、例えばBET法による比表面積が50m²/g以上、特に50~400m²/gの沈澱シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカや、平均粒子径が50μm以下、特に0.1~20μmの粉碎石英、珪藻土などが好適に使用される。

【0018】なお、これらのシリカ微粉末はそのまま用※



で表され、平均粒子径が10μm以下のもの、特に0.5~9μmでBET比表面積が0.1~20m²/g、特に0.5~10m²/gのものが好ましく使用される。

【0021】また、上記アルミニウム水酸化物の表面処理は、例えばシラン系、シラザン系、チタネート系のカップリング剤の他にジメチルポリシロキサンオイル、ジメチルハイドロジェンポリシロキサンオイル等を使用して行うことが好ましい。

【0022】この場合、シラン系、シラザン系のカップリング剤としては、ヘキサメチルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジフェニルテトラメチルジシラザン等のヘキサオルガノジシラザンなどのオルガノシラザン類、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シランなどのビニル基含有アルコキシシラン類、トリメチルクロロシランなどのオルガノクロロシラン類、トリメチルアミノシランなどのアミノシラン類、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、(エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどの★50

*は、具体的に下記のものを例示することができる。

【0015】

【化1】

※いても良いが、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、ポリメチルシロキサン等の有機ケイ素化合物で表面処理し、疎水性シリカ微粉末として用いてもよい。上記シリカ微粉末の配合量は、第一成分100部(重量部、以下同様)に対して1~100部、好ましくは2~50部の範囲であり、1部に満たないと機械的強度が弱くなり、100部を超えると第三成分のアルミニウム水酸化物を高充填することが困難となる。

【0019】本発明では、第三成分として表面処理されたアルミニウム水酸化物を使用するもので、この成分を配合することでシリコーンゴムの耐アーチ性、耐トラッキング性等の電気絶縁性能を改善することができ、本発明組成物において必須のものである。

【0020】ここで、アルミニウム水酸化物としては、下記式(3)

… (3)

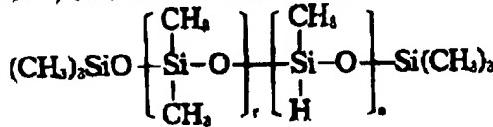
30★エポキシ官能性基含有アルコキシシラン類、メタクリロキシプロピルトリメトキシキラザン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリロキシ官能性基含有アルコキシシラン類、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン及びクロロプロピルトリメトキシシランなどの非置換又はハロゲン置換アルキル基含有アルコキシシラン類等が例示される。

【0023】また、チタネート系カップリング剤としては、テトライソプロピルチタネート、テトラ-β-チルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、チタニウムアセチルアセテート、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムラクテート、オクチレングリコールチタネート、イソプロピルトリスティアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルビロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルビロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルビロホスフェート)エチレンチタネート等が例示される。

【0024】更に、表面処理の際に使用するジメチルボ

リシロキサンオイルとしては、環状又は直鎖状の25℃における粘度が0.65~1.00センチストークスの無官能性のものが好適に使用される。

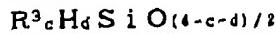
【0025】また、表面処理の際に使用するオルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては分子中にケイ素原子に結合した水素原子（即ちSi-H基）を少なくとも1個、好ましくは2個以上有するものであればその分子構造に特に制限はなく、直鎖状、分岐状、環状或いは三次元網目状（樹脂状）のいずれでもよく、後述する第四成分*



【0027】本発明では、上記表面処理剤の中でもシラザン類、特にはヘキサメチルジシラザンなどのヘキサオルガノジシラザン類がより好ましく使用され、アルミニウム水酸化物をシラザン類で表面処理することにより、長期又は浸水後の芯材との接着性が良く、また耐トラッキング性を良好に向上させることができる。

【0028】上記の各表面処理剤は、アルミニウム水酸化物100部に対して1~50部、特に5~30部の範囲で使用することが好ましく、1部に満たないと処理剤としての効果がない場合があり、50部を超えると工程上無駄となりコスト的にも不利な場合がある。

【0029】アルミニウム水酸化物の表面処理は、一般的周知の技術により処理することができ、例えば予めアルミニウム水酸化物に直接処理しても他の成分と混練しながら処理しても良いが、特に予め直接処理することが好ましい。具体的には、常圧で密閉された機械混練装置に、或いは運動層にアルミニウム水酸化物と処理剤を入れ、必要に応じて不活性ガス存在下において室温或いは熱処理にて混合処理し、混練後乾燥することにより調整※



（但し、式中R³は脂肪族不飽和基を除く置換又は非置換の一価炭化水素基であり、cは1≤c<3、dは0≤d≤1、c+dは1<c+d≤3を満足する正数である。）で示される】分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上のケイ素原子と結合する水素原子を有するものが使用される。

【0033】上記式中R³としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等で例示されるアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフロロプロピル基、3-クロロプロピル基等の置換アルキル基等の前記のR³と同様の脂肪族不飽和基を除く炭素数1~12、特に炭素数1~10の非置換又置換の1価炭化水素基が挙げられる。

【0034】また、cは1≤c<3、好ましくは1≤c<2.5、dは0<d≤1、好ましくは0.001<d★50

*と同様のものであってもよいが、例えば下記一般式

(4)で示される直鎖状ものが望ましく使用される。なお、式中のrは0~50、好ましくは0~25であり、sは1~50、好ましくは2~25の数である。rが50を超えると粘度が高く処理し難くなる場合があり、sが50を超える場合も同様に粘度が高く表面が漏れ難くなる場合がある。

【0026】

【化2】

… (4)

※することができる。なお、場合により各処理剤にあわせて触媒を使用して処理を促進しても良い。

【0030】第三成分の表面処理されたアルミニウム水酸化物の配合量は、第一成分100部に対して50~300部、好ましくは150~250部の範囲であり、50部に満たないと硬化後の組成物が必要な耐アーク性や耐トラッキング性を得られないものとなり、300部を超えると組成物への充填が困難となり、加工性が悪くなる。

【0031】第四成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、架橋剤として作用するものであり、このオルガノハイドロジエンポリシロキサンのケイ素原子に結合した水素原子（即ちSi-H基）と第一成分のケイ素原子に結合したアルケニル基などの脂肪族不飽和炭化水素基とが第五成分の白金系触媒の存在下で付加反応（ヒドロシリル化）し、その結果、架橋して硬化に至るものである。

【0032】本発明では、オルガノハイドロジエンポリシロキサンとして下記一般式(2)

… (2)

★≤0.5、c+dは1<c+d≤3、好ましくは1.5≤c+d≤2.5を満足する正数である。

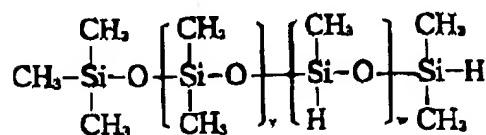
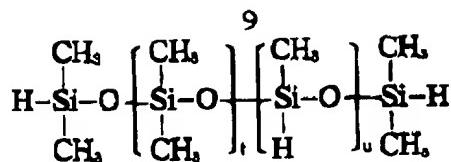
【0035】上記式(2)のオルガノハイドロジエンポリシロキサンの分子構造としては、直鎖状、環状、三次元網目状（樹脂状）のいずれであっても良いが、25℃における粘度が1~10000cps、特に3~500

40 cpsであることが好ましい。

【0036】このようなオルガノハイドロジエンポリシロキサンとして具体的には、下記のものが例示される。

【0037】

【化3】



(但し、式中 t 、 u 、 v はそれぞれ正の整数、 w は 3 以上の整数であり、 $t+u$ 、 $v+w$ はそれこれらオルガノハイドロジェンポリシリコサンを上記粘度範囲とする数である。)

【0038】第四成分のオルガノハイドロジェンポリシリコサンの配合量は、第一成分のオルガノポリシリコサンのケイ素原子に結合したアルケニル基などの脂肪族不飽和炭化水素基のモル数と本成分のケイ素原子に結合した水素原子 (SiH 基) のモル数との比が 1 : 0.5 ~ 1 : 2.0、好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 3 となるような量である。第一成分のケイ素原子結合脂肪族不飽和炭化水素基のモル数 1 に対して本成分のケイ素原子結合水素原子のモル数が 0.5 未満では、シリコーンゴム組成物が十分に硬化することができず、2.0 を超えるとシリコーンゴム組成物が発泡してしまう。

【0039】また、第五成分の白金系触媒は、シリコーンゴム組成物を硬化させるための触媒である。この白金系触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィン類との錯化合物、白金黒、白金を担持させたものなど、従来ハイドロシリレーション反応の触媒として公知のものが挙げられる。

【0040】白金系触媒の添加量は触媒量とすることができるが、通常組成物の合計量 100 万部に対して白金属として 0.1 ~ 100 部、特に 1 ~ 500 部が好適であり、0.1 部未満では硬化が十分に進行しない場合があり、500 部を超えると不経済になる場合がある。

【0041】本発明のシリコーンゴム組成物には、更に必要によりその目的に応じて各種の添加剤、例えば酸化*

*チタン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化バナジウム、酸化クロム等の金属酸化物や、無官能性の直鎖状ジメチルポリシリコサンオイルなどを添加することができ、また目的とする特性を損なわない限り顔料、耐熱剤、難燃剤、可塑剤等を添加してもよい。なお、これら任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。

【0042】本発明のシリコーンゴム組成物は、上記した第一乃至五成分、任意成分を常温で均一に混合するだけでも得ることが可能であるが、必要に応じて第一乃至三成分、任意成分をプラネタリーミキサー等で 100 ~ 200°C の範囲で 2 ~ 4 時間熱処理し、その後第四及び五成分を混合して硬化成形してもよい。成形方法は、混合物の粘度により自由に選択することができ、注入成形、圧縮成形、射出成形、トランクスファー成形等いずれの方法を採用しても良い。その硬化条件は、通常 80 ~ 200°C で 3 分 ~ 3 時間加熱することができる。

【0043】

【発明の効果】本発明の高電圧電気絶縁体用シリコーンゴム組成物は、過酷な気候や汚染に晒された条件下でも耐トラッキング性、耐エロージョン性等の高電圧電気特性に優れるだけでなく、耐候性、機械的強度、コアとの接着耐久性にも優れたシリコーンゴムを与える。このシリコーンゴムは硝子等の高電圧電気絶縁体として有用である。

【0044】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0045】(合成例) 平均粒子径 8 μm、BET 比表面積 2 cm²/g のアルミニウム水酸化物と表 1 に示す種類及び配合量の表面処理剤をヘンシェルミキサー中に入れ、2 時間攪拌混合し、トレイに移して 105°C、4 時間の乾燥を行い、表面処理したアルミニウム水酸化物 (イ) ~ (二)を得た。

【0046】

【表 1】

	(イ)	(ロ)	(ハ)	(ニ)
アルミニウム水酸化物	100	100	100	100
表面処理剤	ヘキサメチルジシラザン	10	20	
	ビニルトリエトキシシラン			10
	チタニウムエチルアセテート			10

【0047】(実施例 1 ~ 3) 表 2 に示すように第一成分として分子鎖両末端がそれぞれジメチルビニルシリコシ基で封鎖された 25°C の粘度が 5000 cP s のジメチルポリシリコサン、第二成分のシリカ微粉末として温※50

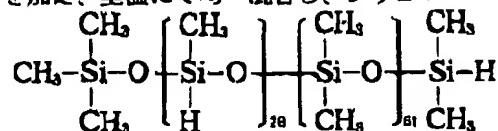
*式シリカ (ニブシリ L P、日本シリカ工業社製、BET 比表面積 180 m²/g)、第三成分として上記合成例で得られた (イ) 又は (ロ) の表面処理されたアルミニウム水酸化物、第四成分として下記式 (5) で示される

(7)

特開平8-259820

11

メチルハイドロジエンポリシロキサン、第五成分として塩化白金酸の1%2-エチルヘキサノール溶液、更に第六成分として反応制御剤のエチニルシクロヘキサノールを配合し、まず、第一乃至三成分を室温(25°C)でブランタリーミキサーにて攪拌混合し、その後に残りの第四、五及び六成分を加え、室温にて均一混合し、シリコ*



12

*ーンゴム組成物を得た。この組成物を120°Cで10分間加熱硬化後、200°Cで4時間二次硬化させて、それを128mm×44mm×6mm(厚み)のシリコーンゴムシートを得た。

【0048】

【化4】

… (5)

【0049】〔実施例4〕第三成分として表1に示す

(イ)の処理されたアルミニウム水酸化物を使用し、第一乃至三成分を150°Cで2時間攪拌、混合して熱処理する以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。

【0050】〔実施例5〕第三成分として未処理のアルミニウム水酸化物とヘキサメチルジシラザンを使用し、第一及び二成分と一緒にして室温で混合処理1時間を行った後、150°Cで2時間熱処理攪拌する以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。

【0051】〔実施例6〕第三成分として表1に示す(ハ)の処理されたアルミニウム水酸化物を使用する以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。

【0052】〔実施例7〕第三成分として表1に示す(二)の処理されたアルミニウム水酸化物を使用する以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴムシートを得た。

【0053】〔比較例1～3〕表2に示す成分を使用し、実施例1と同様にしてシリコーンゴムシートを得

※た。

【0054】次に、上記実施例及び比較例で得られたシリコーンゴムシートについて、下記方法で接着試験とトラッキング試験を行った。結果を表2に示す。

接着耐久試験方法：ガラスエポキシの芯材にプライマーX-33-165A/B(信越化学工業社製)を塗布し、風乾した後、上記したシリコーンゴム組成物と共に120°Cで10分間加熱硬化後、常態直後の接着性と100°Cで100時間0.1%食塩水に浸水した後の接着性を目視で判定した。

トラッキング試験方法：ASTM D-2303-64Tの規格に準じて行った。即ち、荷電圧4kVで電極間距離50mmの間に汚染液(0.1%NH₄Clと0.02%非イオン界面活性剤の水溶液)を0.6ml/m²の速さで上部電極から滴下して、トランクが発生して導電するまでの時間と、ゴムシートの一部が試験中に熱や火花により劣化して生じる侵食損失重量(重量%)を下記式により算出した。

【0055】

【數1】

$$\text{侵食損失重量(重量\%)} = \frac{\text{侵食試験中の重量減少分}}{\text{侵食試験前の全重量}} \times 100$$

【0056】表2の結果より、本発明のシリコーンゴム組成物は、接着耐久性、耐トラッキング性及び耐エロージョン性に優れているもので、第三成分として表面処理されたアルミニウム水酸化物を使用しない(比較例1, 3)と、浸水後の接着性が悪く、表面処理されていても★

★アルミニウム水酸化物量が少ない(比較例2)と、耐トラッキング性に劣ることが確認された。

【0057】

【表2】

(8)

特開平8-259820

13

成 分 (重合部) 名	実 験 例							比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
(A) ジメチルポリシロキサン	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 過式シリカ	5	5	5	5	5	5	5	5	35	5
(C) 表面処理されたアルミニウム水酸化物	(イ)	200		100	200					
	(ロ)		200						10	
	(ハ)					200				
	(ニ)						200			
未処理アルミニウム水酸化物					200			200		100
ヘキサメチルジシラザン				40						
(D) メチルハイドロジエンポリシロキサン	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(E) 白金系触媒	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(F) 反応制御剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
接着耐久試験	常温	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	浸水後	○	○	○	○	○	○	○	×	○
トラッキング 時間	16	18	8	21	16	14	13	8	1	2
侵食損失重量 (%)	0.06	0.06	0.20	0.05	0.05	0.08	0.05	0.04	5.05	1.08

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 01 B 3/46

識別記号 庁内整理番号

F I

H 01 B 3/46

技術表示箇所

D

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.